

氏名（本籍）	井戸 章子（岐阜県）
学位の種類	博士（薬学）
学位記番号	乙 第361号
学位授与年月日	平成27年9月28日
学位授与の条件	学位規則第4条第2項該当者
学位論文の題名	ポリ塩化ビフェニル無害化処理法の実用化に関する研究
論文審査委員	主査 近藤 伸一 副査 佐治木 弘尚 副査 宇野 文二

論文内容の要旨

ポリ塩化ビフェニル（PCB）は自然界への残留性が高く様々な毒性を持つことから、国際的に全廃が求められている。しかしこれまでに報告されている PCB 処理法では高温・高圧などの厳しい条件を必要とするため、「残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約」で定められた PCB 処理期限が迫っているにも拘らず、無害化処理はスムーズには進んでいない。よって穏和で効率的かつ完全な PCB の分解・無害化処理法の開発・実用化は、今なお重要な課題となっている。著者らの研究グループはこれまでに、パラジウム炭素（Pd/C）を触媒とする接触還元系にトリエチルアミン（Et₃N）を添加すると芳香族塩素化合物の脱塩素化が効率よく進行することを明らかにし、PCB をはじめとする POPs の脱塩素化に基づく無害化法への応用に成功している。本法はこれまでの PCB 処理法とは異なり、常温・常圧という穏和な条件下で完全に脱塩素化できるところに大きな利点がある。本研究では、この Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元脱塩素化法を軸に、現在滞っている PCB の処理促進の実現を目指して、実用化に向けた以下の3つの検討を行った。

1. 本反応に基づく連続的 PCB 分解のパイロットプラントを設計した。本プラントは50L反応槽を持ち、キログラムスケールでの PCB 処理が可能である。本パイロットプラントを用いて、メタノール中、常温・常圧で PCB を効率よく分解できることを実証した。また、PCB 含有トランスオイル処理では、トランスオイル中に存在する石油由来の硫黄化合物が Pd/C の触媒毒となり分解反応を妨げた。しかし、事前にオイルの脱硫処理を行うことで顕著に反応が促進した。

2. 本反応を用いた 実用的な PCB 汚染土壌処理法を開発した。本 PCB 汚染土壌処理法は、新たに改良したソックスレー装置を用いて様々な種類の PCB 汚染土壌からヘキサンで効率的に PCB を抽出し、抽出 PCB を連続的にヘキサン-メタノール（1:5）混合溶媒中、常温・常圧で 10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応により完全に無害化することができる。

さらに本処理法は抽出後の PCB を他の容器に移す必要がなく、One-pot で完全に分解・無害化することができるため、抽出・濃縮された PCB による二次汚染の可能性がないという利点を持つ。

3. 環境負荷の軽減と反応後の処理の簡便性向上を目的に、本反応系で添加する Et_3N の代わりに金属マグネシウム (Mg) を用いた新しい触媒的水素化脱塩素化法を確立した。本反応は PCB をはじめとする様々な芳香族塩素化合物を完全に脱塩素化することを確認している。また、触媒として用いた 10% Pd/C は、たった 1 回のろ過で効率よく回収でき、少なくとも 6 回までは基質の脱塩素化に対する触媒活性をほとんど失うことなく再利用が可能であった。さらに本反応は、 Et_3N を用いた時と同様、 Pd を介した金属 Mg からの一電子移動により、還元的脱塩素化反応を促進していることが示唆された。

以上、 Pd/C を触媒とする接触還元脱塩素化法を応用した安全な PCB 処理法の実用化を検討し、いずれも良好な結果を得た。本研究が現在滞っている PCB およびその汚染物の処理促進に貢献し、少しでも早く世界中の PCB が処理されることを期待する。

論文審査の結果の要旨

本研究は、難分解性有害物質ポリ塩化ビフェニル (PCB) の穏和で効率的な化学分解・無害化処理法の開発・実用化を目指したものである。パラジウム炭素 (Pd/C) を触媒とし、水素雰囲気下トリエチルアミン (Et_3N) を添加する ($\text{Pd/C-Et}_3\text{N-H}_2$) 接触還元脱塩素化法に基づく、キログラムスケールでの連続的処理が可能なパイロットプラントを設計し、常温・常圧で PCB 及び PCB 含有トランスオイルを効率よく分解できることを実証した。トランスオイル中の硫黄化合物が Pd/C の触媒毒となり分解反応を妨げたが、反応前に脱硫処理を行うことで顕著に反応が促進した。また、実用的な PCB 汚染土壌処理法として、改良を加えたソックスレー装置を用い PCB 汚染土壌からヘキサンで効率的に抽出し、抽出した PCB を連続的にヘキサン-メタノール (1 : 5) 混合溶媒中、常温・常圧で $\text{Pd/C-Et}_3\text{N-H}_2$ 接触還元反応により無害化する方法を示した。さらに環境負荷の軽減と反応後の処理の簡便性を向上させるため、本反応系で添加する Et_3N の代わりに金属マグネシウムを用いた新しい触媒的水素化脱塩素化法を確立した。

本研究の成果は滞っている PCB 廃棄物、PCB 汚染土壌等の処理に貢献できるものであり、博士 (薬学) 論文として価値あるものと認める。